

AK

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-204407

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

A 61 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

8314-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)8月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 毛髪化粧料組成物

⑯ 特 願 平1-25198

⑰ 出 願 平1(1989)2月2日

⑱ 発 明 者 宮 本 達 神奈川県茅ヶ崎市高田3丁目10番12号

⑲ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

1. 発明の名称

毛髪化粧料組成物

2. 特許請求の範囲

(1) トランスグルタミンナーゼと水溶性多価アルコールを含有してなる毛髪化粧料組成物。

(2) 更に、カルシウム塩を含有してなる請求項1記載の毛髪化粧料組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、トランスグルタミンナーゼと水溶性多価アルコールを含有してなる損傷した毛髪の表面の改質効果に優れた効果を発揮する毛髪化粧料組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

毛髪に関する関心が向上し、ドライヤーの使用頻度が増加し、低年齢からのコールドパーマなどの処理を繰り返すことにより毛髪表面が損傷する機会が増加している。また、若年齢層を中心として清潔感への指向の高まりにより近年洗髪回数

増加があり洗髪行為によっても、毛髪が損傷し易くなっている。このような毛髪の損傷は、具体的には毛表皮の剝離、脱落現象が認められ、更に毛髪内部の毛髄質の成分の露出と溶出が生じる。このような毛髪は、表面上と内部の水分含有量が減少し、表面の滑らかさが失われることにより髪のバサツキ感が増加し感触が悪化する。また、枝毛の増加も出現する。更に、外観上は光沢がなくなり、美しさを損ねる原因となっている。このような毛髪の問題点を解決する方法として通常カチオン界面活性剤や、蛋白加水分解ペプチドをリンズなどに配合し、毛髪の表面の改質と内部の水分量を増加させる試みが多くなされているが、何れの成分も損傷した毛髪を根本から改善する効果を発揮するには至らず、美しく滑らかな毛髪を得ることは難しいのが現状である。

また、皮膚角質層の構築等に関与するトランスグルタミンナーゼにより改良した蛋白質を応用した化粧料(特開昭61-172807)も提案されているが、本質的な損傷毛の改善にまでは至らな

かった。

本発明は、損傷した毛髪の表面の改質効果に優れた毛髪化粧料組成物を提供することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者は、上述の課題に鑑み、毛髪の最外層である毛表皮の生化学的な生成メカニズムとその構成成分について、鋭意研究した結果、タンパク質修飾酵素トランスグルタミナーゼと水溶性多価アルコールを含有してなる毛髪化粧料組成物は、損傷した毛髪に適用した時に、毛髪の表面及びその最外層である毛表皮に直接的に作用し、その表面構造を緻密化することにより、表面の滑らかさを高める。その結果、毛髪内部からの水分蒸散を抑制し、水分保持機能を高め、毛髪の保湿性を改善する。更に、毛髪に対して柔軟性と弾力性を与え、光沢性を高める等の損傷毛髪の改善効果を有することを見出し本発明を完成するに至った。

本発明は、トランスグルタミナーゼと水溶性多

トランスグルタミナーゼは、主に毛髪最外層に存在する遊離のグルタミン残基とリジン残基との反応を触媒し、 $\epsilon$ -( $\gamma$ -グルタミル)リジン結合からなる架橋を形成することにより、表面構造を緻密化し、損傷毛の改善、水分保持機能の充進、毛髪の保質性の改善を行い、更に毛髪に光沢性、柔軟性、弾力性を与える損傷毛髪改善効果を発揮する。

本発明に用いるトランスグルタミナーゼは、モルモット、ラット、ブタ、ウシ、ヒツジなどの哺乳動物の肝臓、血清、血小板、毛囊、表皮などから既知の方法により抽出・精製し使用できる。また、微生物由来のものも使用できる。

上記トランスグルタミナーゼとともに本発明に用いる水溶性多価アルコールは、上記トランスグルタミナーゼの水溶液中での経日的劣化を抑制する働きをするもので、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、シューク

ロース、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、スレイトール、エリスリトールなどのが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

更に、トランスグルタミナーゼの活性を増強するためにはカルシウム塩を同時に使用することが好ましい。例えば、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムが使用できる。より好ましくは、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、乳酸カルシウムを使用すると活性の増強は著しい。

また、従来から酵素の安定化に使用されているデキストリン、サイクロデキストリン、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ペクチン、マンナン、アラビアゴム、ゼラチン、コラーゲン、アルギン酸塩、キサンタンガム等の水溶性高分子をトランスグルタミナーゼと組み合わせることで毛髪化粧料組成物に配合した場合、更に安

定性が向上する。

更に、T G a s e をポリアルキレングリコールやデキストラン硫酸等に既知の方法により固定化するか、特開昭59-23754号公報に記載の如く絹フィブロイン蛋白質により包括するなどの方法により、安定化することも可能である。

本発明の毛髪化粧品組成物は、上記T G a s e と水溶性多価アルコールとを、通常の方法によりヘアローション、ヘアリンス、ヘアトリートメントクリーム基剤に配合することにより製造することができる。また、上記組成物には、必要に応じて着色剤、防腐剤、酸化防止剤などの添加物を適宜配合することができる。

本発明の毛髪化粧品組成物において、T G a s e の配合量は、0.00001重量%（以下w t %と略す）から0.1 w t %となるように設定することが好適である。即ち、0.00001 w t %未満では酵素の働きが充分でなく、0.1 w t %を超えてもその増加分に見合った効果の向上はない。

また、水溶性多価アルコールの配合量は、T G

乾した。この毛束から任意に毛髪20本を選びだし、その表面形態を走査型電子顕微鏡により観察した。毛表皮の剥離状態を次の判定基準により判定し、

20本の平均値から平滑効果を評価した。

#### 平滑効果の判定基準

評価点5：剥離なし

4：剥離極く軽度

3：剥離軽度

2：剥離中等度

1：乾燥顕著

#### (光沢効果試験)

前述の試験と同様の方法により得た毛束10本について、スペクトロゴニオフォトメーター（村上色彩技術研究所製）を用いて入射角を60°に設定し、受光角を変化させた時の最大反射量（m V）を測定した。試料により処理した毛束の最大反射量の、無処理の毛束の最大反射量の相対値（%）を10本の毛束について求め、その平均

a s e の50～5000倍（重量基準）となるような設定することが好適である。50倍より少ないと毛髪化粧品組成物の経日安定性が低下して変色や変臭を生じやすくなり、5000倍を超えると毛髪化粧品組成物の感触がべたついて好ましくないからである。

更に、本発明の毛髪化粧品組成物に使用するカルシウム塩は、組成物中に0.001～0.5 w t %配合することが好適である。

#### (実施例)

次に、この発明を実施例にもとづいて説明する。尚、実施例に示す平滑効果試験、光沢効果試験、実用試験、経日安定性試験は次のようにして行った。

#### (平滑効果試験)

市販の毛束（2g）をシャンプーにより洗浄した後、ソックスレー抽出器を用いてアセトンにより2時間還流抽出して脱脂した。各毛束は、実施例、比較例の組成物の5%溶液200mlに室温で1時間浸漬し、水道水ですすいだ後、室内にて風

値から光沢効果を調べた。

#### (実用試験)

専門の女子パネラー20人により実用試験を行ない効果の比較を行った。実施例及び比較例のヘアローション、ヘアリンス、ヘアトリートメントクリームを1ヶ月間通常の方法で使用した後、毛髪の平滑性、湿潤性、弾力性、柔軟性についてアンケートを取った。試験の結果は、試験前に比較して各評価項目が改善されたと回答した人数で表示した。

#### (経日安定性試験)

試料を密封、遮光の条件下、45℃の恒温槽に3ヶ月間放置した後、酵素の経日安定性に関し、実施例、比較例の色と匂いの変化の有無から評価した。

#### 実施例1

J. C o n n e l l a n らの方法（ジャーナル・オブ・バイオロジカルケミストリー、246巻、1093頁、1971年）及び特開昭59-17

5884に記載される方法に従い、モルモット肝臓よりTGaseを調製した。モルモットの新鮮な肝臓500gに0.25Mシュークローズ溶液1.5ℓを加えてポリトロン(キネマチカ社製)によりホモジネートを調製し、遠心分離により上清中からTGaseの粗分画を得た。この分画をDEAEセルロースカラムクロマトグラフィー(2mMEDTA、5mMトリス塩酸緩衝液pH7.5)及び10%アガロースゲルカラムクロマトグラフィー(Biogel、0.5M)により、精製を行った。最終的に限外濾過と凍結乾燥によりTGaseを得た。

上記の方法により得たTGaseを用い、下記の原料組成でヘアートニックを調製した。即ち、①～④成分と、⑤～⑩成分を別の容器に入れ、均一に溶解した後、両成分を各々80℃に加熱溶解したものを混合した。次いで攪拌しつつ40℃まで冷却して、⑪成分に溶解した⑫成分を添加し、均一に混合した。

組成 配合量wt%

で冷却して、⑫成分に溶解した⑪成分を添加混合し、ヘアートリートメントクリームを調製した。

組成 配合量wt%

①流動パラフィン	30.0
②ステアリン酸	5.0
③セタノール	5.0
④ソルビタンモノオレート	3.0
⑤ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	3.0
⑥イソプロピルメチルフェノール	0.1
⑦メチルパラベン	0.2
⑧ジプロピレングリコール	5.0
⑨トリス塩酸緩衝液 (pH7.6、0.5M)	5.0
⑩酢酸カルシウム	0.05
⑪TGase	0.0001
⑫精製水	総量を100%とする残量

### 実施例3

実施例1と同様にして得たTGaseを用い、

①オリーブ油	5.0
②イソプロピルミリステート	5.0
③イソプロピルメチルフェノール	0.05
④ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	0.5
⑤メチルパラベン	0.1
⑥エタノール	60.0
⑦グリセリン	10.0
⑧トリス塩酸緩衝液 (pH7.6、0.5M)	5.0
⑨塩化カルシウム	0.1
⑩TGase	0.01
⑪精製水	総量を100%とする残量

### 実施例2

実施例1と同様にして得たTGaseを用い、下記の原料組成でヘアークリームを得た。即ち、①～⑥成分と、⑦～⑩成分を別の容器に入れ、均一に溶解した後、両成分を各々80℃に加熱溶解したものを混合した。次いで攪拌しつつ40℃ま

実施例2の組成の中で⑧成分と⑩成分を下記に変更する以外は同様の組成にしてヘアートリートメントクリームを調製した。

組成 配合量wt%

⑧1,3-ブチレングリコール	10.0
⑩TGase	0.1

### 実施例4

実施例1と同様にして得たTGaseを用い、下記の原料組成にしてこれらの成分を均一に混合することによりヘアーリンスを得た。即ち、①から⑤の各成分を各々80℃に加熱した後、均一に混合し、40℃に冷却した後、⑦成分に溶解した⑥成分を添加し均一に混合した。

組成 配合量wt%

①セチルトリメチル アンモニウムクロライド	1.5
②ステアリルアルコール	0.6
③ベヘニルアルコール	0.9
④プロピレングリコール	5.0

## ⑤ トリス塩酸緩衝液

(pH 7.6、0.5 M) 5.0

## ⑥ T G a s e 0.1

⑦ 精製水 総量を100%とする残量

## 実施例 5

実施例 1 と同様の方法により得た T G a s e を  
用い、下記の原料組成でヘアートニックを調製し  
た。即ち、①～④及び⑥成分を均一に溶解した後、  
⑤成分を添加して、均一に混合した。

組成 配合量 w t %

① エタノール 20.0

② グリセリン 10.0

③ トリス塩酸緩衝液  
(pH 7.6、0.5 M) 5.0

④ 塩化カルシウム 0.1

⑤ T G a s e 0.05

⑥ 精製水 総量を100%とする残量

実施例 1 と同様にして得た T G a s e を用い、  
実施例 1 の原料組成で⑦成分のグリセリンを除く  
以外は全く同様にしてヘアローションを得た。

## 比較例 2

実施例 1 の原料組成で④成分の T G a s e を除  
く以外は全く同様にしてヘアローションを得た。

上記のようにして得られた5種類の実施例及び  
2種類の比較例について、前記の手順に従って各  
試験を行い評価した。その結果を第1表に示した。

この表からも判るように、実施例はいずれも水  
溶性多価アルコールを欠いた比較例 1、T G a s e  
を欠いた比較例 2 よりも損傷した毛髪の表面改質  
効果に優れた効果を示した。また、比較例 1 で問  
題となる経日安定性も、実施例では全く問題がな  
い。

(以下略)

## 比較例 1

第 1 表

		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
平滑効果試験		4.4	4.5	4.8	4.1	4.0	1.8	1.7
光沢効果試験		226	238	194	195	208	113	95
実 用 試 験	平滑性	19	19	18	16	17	8	3
	潤滑性	18	18	18	15	16	6	8
	弾力性	19	19	18	16	16	5	6
	柔軟性	18	18	19	15	15	5	3
経定 日性 安	色	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	やや着色	変化なし
	匂い	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	やや異臭	変化なし

〔発明の効果〕

以上に述べたように、本発明の毛髪化粧料組成物は、T G a s e 及び水溶性多価アルコールとが含有されているため、これを用いると、損傷した毛髪の表面改質効果に優れた効果を発揮する。しかも、この組成物は、色や匂いが経日的に変化することがなく、長期間安心して使用することができるという利点を有する。

特許出願人

鐘紡株式会社

